

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-073885

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

H01M 2/02

H01M 2/04

H01M 10/40

(21)Application number : 07-228256

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 05.09.1995

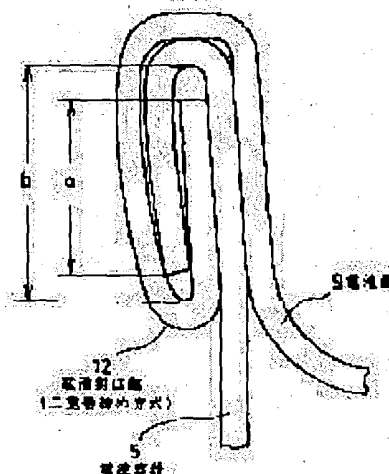
(72)Inventor : KATO NAOYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the reliability and productivity of a nonaqueous electrolyte secondary battery by forming the battery container and battery lid of a rectangular or elliptical lithium secondary battery from aluminum, closing a battery opening using a double winding method, and increasing superimposed energy density.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery which uses a lithium-containing compound as its positive electrode and a carbonaceous material doped and undoped with lithium as its negative electrode, a battery container 5 and a battery lid 9, both made from aluminum, are closed by a double winding method after injection of an electrolyte; i.e., the curl of the lid 9 whose outer periphery is curved into a predetermined configuration is wound on itself from the outside of a flange formed at the end of the container 5, and then these parts are pressed from the outside and joined together. When the distance between the end of the curl of the lid 9 and the end of the flange of the container 5 is (a) and the distance between the inside of the curved part of the curl of the lid 9 and the inside of the curved part of the flange of the container 5 is (b), a structural parameter a/b is desirably 0.5-10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-73885

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	2/02		H 0 1 M	2/02 A
	2/04			2/04 A
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-228256

(22) 出願日 平成7年(1995)9月5日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 加藤 尚之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

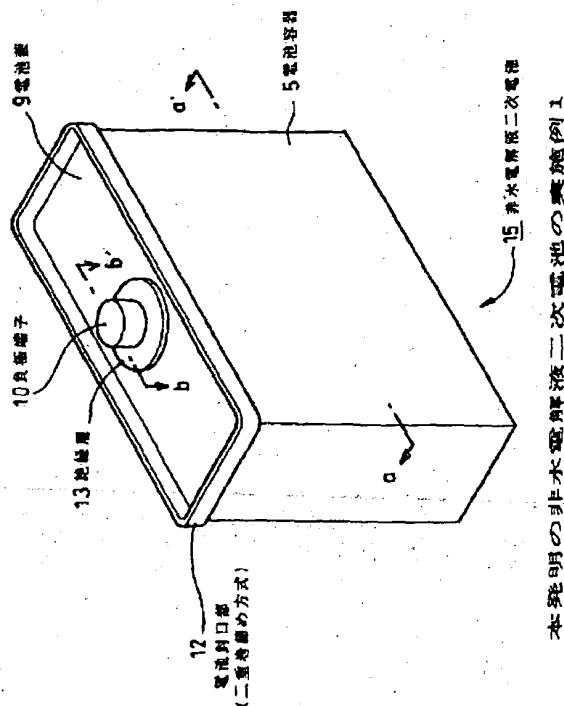
(74) 代理人 弁理士 松隈 秀盛

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 重量エネルギー密度が大きくかつ信頼性、生産性の高い非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明は、リチウム含有化合物を用いた正極と、リチウムをドーブしかつ脱ドーブし得る炭素材料を用いた負極と、非水電解液とからなる角形の非水電解液二次電池に関するものである。ここで、電池容器および電池蓋はアルミニウム製である。また、電池容器と電池蓋の電池封口部は二重巻締め方式により封口されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有化合物を用いた正極と、リチウムをドーブしかつ脱ドーブし得る炭素材料を用いた負極と、非水電解液とからなる角形または長円形の非水電解液二次電池において、電池容器および電池蓋がアルミニウム製であり、電池容器と電池蓋の電池封口部が二重巻締め方式により封口されることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 二重巻締め方式による電池封口部の構造パラメータ a/b が0.5～1.0の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関するものであり、特に、重量エネルギー密度および信頼性が改良された、角形または長円形の非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される高エネルギー密度電池の要求が強まっている。

【0003】従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これらの電池では放電電位が低く、エネルギー密度の高い電池の要求には十分には応えられていないのが実情である。

【0004】最近、リチウム二次電池は、これらの要求を満たす電池システムとして注目され、盛んに研究が行われている。しかし、金属リチウムやリチウム合金を負極とするリチウム二次電池はサイクル寿命、安全性、急速充電性能等の問題点が認識されるようになり、実用化に対する大きな傷害となっている。これらの問題点は負極である金属リチウムの溶解、析出時のデンドライト生成、微細化に起因すると考えられ、一部コイン型で実用化されているにすぎない。

【0005】これらの問題を解決するために、炭素材料のようなリチウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能な物質を負極とするリチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）の研究開発が盛んに行われている。このリチウムイオン二次電池はリチウムが金属状態で存在しないため、金属リチウム負極に起因するサイクル劣化や安全性に関する問題はなく、正極に酸化還元電位の高いリチウム化合物を用いることにより、電池の電圧が高くなるため、高エネルギー密度を有する特長を持っている。

【0006】さらに、自己放電もニッケル・カドミウム電池と比較して少なく、二次電池としては非常に優れている電池である。その結果、8mm VTR、CDプレーヤー、ラップトップ・コンピューター、セルラーテレホン等のポータブル用電子機器の電源として商品化が開

始されており、今後、大いに期待されている二次電池である。

【0007】さらに、このリチウムイオン二次電池の中で、円筒形電池は最も汎用的に使用されるが、スペース効率が悪い欠点を有している。

【0008】それに対して、角形、長円形電池はスペース効率が高い特長を持っており、薄型が要求される電子機器には最適な形状を有する電池である。

【0009】最近、特に携帯電話などのポータブル機器には、エネルギー密度が大きくスペース効率の高い角形、長円形電池が要求されるようになってきており、安価で信頼性の高い角形および長円形リチウムイオン二次電池の商品化が急務である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来、非水電解液二次電池の電池容器は、耐食性と強度の点からスチールあるいはステンレス鋼にニッケルメッキを施した材質のものを使用してきた。しかし、これらの材料は比重が大きく、重たいことから電池の重量エネルギー密度を小さくしてしまう問題点を持っていた。特に、薄い角形電池においては、電池容器の重量が電池重量に占める割合が大きく、重量エネルギー密度を減少させてしまう欠点により顕著に現れる。

【0011】そこで、アルミニウムやチタンといった比重が小さく強度が比較的大きな材料を用いることにより、電池の軽量化を図ることが行われてきた。

【0012】しかし、非水電解液二次電池の電池容器の構成材料としては、チタンは高価な金属で一般民生用途で大量に使用することは困難であり、現実的には耐食性の観点から正極と接続することを条件として、アルミニウムを電池容器として使用することが一般的である。

【0013】ところが、アルミニウムはスチールやステンレス鋼と比較して強度的に弱く、軽量化の目的が十分果たせるような肉厚の電池容器にした場合、電池容器の開口部をクリンプ方式で封口するような封口部では、強度不足により十分なシールを確保することができない。

【0014】また、電池容器と蓋とをレーザーシーム溶接する方法では、レーザー装置が高価な設備であり、かつ封口速度が遅いため電池の製造コストが高くなるという欠点があった。

【0015】従って、重量エネルギー密度が高くかつ生産性の高い角形または長円形非水電解液二次電池を得ることができないという問題があった。

【0016】本発明はこのような課題に鑑みてなされたものであり、重量エネルギー密度が大きくかつ信頼性、生産性の高い非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池は、リチウム含有化合物を用いた正極と、リチウム

をドープしかつ脱ドープし得る炭素材料を用いた負極と、非水電解液とからなる角形または長円形の非水電解液二次電池において、電池容器および電池蓋がアルミニウム製であり、電池容器と電池蓋の電池封口部が二重巻締め方式により封口されたものである。

【0018】また、本発明の非水電解液二次電池は、二重巻締め方式による電池封口部の構造パラメータ a/b が0.5~1.0の範囲にある上述構成の非水電解液二次電池である。

【0019】本発明の非水電解液二次電池によれば、電池容器および電池蓋をアルミニウム製とし、電池容器と電池蓋の電池封口部を二重巻締め方式により封口することにより、電池の重量を小さくすることができ、漏液の発生を防止することができる。

【0020】また、本発明の非水電解液二次電池によれば、二重巻締め方式による電池封口部の構造パラメータ a/b を0.5~1.0の範囲にすることにより、封口部の密閉性を向上させることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】リチウム含有化合物を用いた正極と、リチウムをドープしかつ脱ドープし得る材料を用いた負極と、非水電解液とからなる角形または長円形の非水電解液二次電池において、電池容器がアルミニウム製であり、開口部を二重巻締め方式で封口することにより、重量エネルギー密度が大きくかつ生産性の高い二次電池を得ることができることを見出した。

【0022】本発明は、アルミニウムの軽いという特長を十分に引き出し、電池容器と蓋との封口面をクリンプ方式やレーザーシーム溶接方式ではなく、缶詰、ビール缶、ジュース缶の封口に用いられている二重巻締め方式を採用することにより、上記問題点を解決したものである。

【0023】以下、本発明の非水電解液二次電池の実施例について図1~図7を参照しながら説明する。

【0024】実施例1

図1は、本実施例の非水電解液二次電池の外形を示したものである。ここで、本実施例の非水電解液二次電池に用いる正極の作製方法について説明する。正極活物質は炭酸リチウムと酸化コバルトとを $Li:Co=1:1$ となるように混合し、空气中で900℃、5時間焼成することにより得た。この材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSカードと良く一致していた。その後、粉碎することにより所望の粒子径を有する $LiCoO_2$ を得ることができる。

【0025】次に、この $LiCoO_2$ を正極活物質とし、 $LiCoO_2$ を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合し正極合剤を作成し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。さらに、このスラリーを正極集電体である厚さ20 μm のアルミニウム箔に塗布

し、乾燥後ローラープレス機で圧縮成型を行なった。

【0026】なお、正極として使用される活物質としては、リチウムを含有した複合酸化物 Li_xMO_2 (M : 1種類以上の遷移金属) が用いられるが、 $LiCoO_2$ の他、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{2/3}O_2$ 、 $LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$ 等のリチウム複合酸化物が好ましい。これらリチウム複合酸化物は、例えばリチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物等を出発原料とすることが可能であり、これらリチウム複合酸化物は組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下600℃~1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。

【0027】次に、本実施例の非水電解液二次電池に用いられる負極の作製方法について説明する。負極活物質は出発原料に石油ピッチを用いこれを酸素を含む官能基を10~20%導入(酸素架橋)した後、不活性ガス中1000℃で焼成して得られたガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料を用いた。このようにして得られた炭素材料を90重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデン10重量%の割合で混合し負極合剤を作成し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。さらに、このスラリーを負極集電体である厚さ10 μm の銅箔の両面に塗布し、乾燥後ローラープレス機で圧縮成型を行なった。

【0028】なお、負極に使用する活物質としては充放電反応に伴いリチウムをドープかつ脱ドープ可能な炭素材料を用いることができるが、リチウムをドープ、脱ドープ可能なものであればなんでも良く、2000℃以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料や、結晶化しやすい原料を3000℃近くの高温で処理した人造黒鉛や、天然黒鉛等の高結晶性材料が用いられる。

【0029】例えば、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭などが使用可能である。

【0030】本発明に係わる炭素材料としては、(002)面の面間隔が0.370nm以上、真比重が1.70未満であり、かつ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない低結晶性炭素材料や、高い負極合剤充填性を得るために、真比重が2.10g/cm³以上である高結晶性の黒鉛材料を用いることが好ましい。

【0031】さらに、低結晶性炭素材料や高結晶性黒鉛材料を単独で用いるだけでなく、(特願平6-33434に示されるように)黒鉛材料と結晶性の低い炭素質材料との共存体とすることも可能である。共存体における低結晶性炭素の割合は、負極炭素共存体全重量に対して10%から90%に限定され、20%から80%である

ことがより好ましい。

【0032】次に、本実施例の非水電解液二次電池の作成方法について説明する。図2に示すように、上述で作成した帯状の負極1と正極2と厚さが $30\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレーター3を順に積層し、多数巻回することにより渦巻式電極体を作成した。その後、この渦巻式電極体を直径方向に押し潰すことで断面長円状に圧縮し電極素子を作製した。

【0033】このようにして作製した渦巻式電極を、厚さが 0.5mm のアルミニウム製（材質：IN30）の電池容器5にスプリング板8とともに収納し、電極素子体の上下両面に絶縁板を配置した。

【0034】次に、正極リード6を正極集電体から導出して電池容器5に溶接し、また、図3に示すように、負極リード7を負極集電体から導出して厚さが 0.5mm のアルミニウム製（材質：IN30）の電池蓋9の中央に絶縁層13を介して配置されている負極端子10に溶接した。

【0035】電解液はプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを5：5の比率で混合した有機溶媒中に、支持電解質 LiPF_6 を1モル/lの割合で溶解したものを用いた。

【0036】なお、電解液としては、リチウム塩を支持電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。ここで、有機溶媒としては、環状炭酸エステル類と鎖状炭酸エステル類の混合溶媒が用いられる。

【0037】環状炭酸エステル類としては、プロピレンカーボネートの他、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が使用可能である。また、鎖状炭酸エステル類としては、ジエチルカーボネートの他、対称鎖状炭酸エステルであるジメチルカーボネート、ジプロピルカーボネートや、非対称鎖状炭酸エステルであるメチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等が使用可能である。

【0038】支持電解質としては LiPF_6 の他、一般に、リチウム電池用として使用される LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等の単独もしくは2種類以上の混合使用も可能である。また、上記非水電解液は液体状に限定されるものでなく、固体であってもよく従来より公知の固体電解質を用いることができる。

【0039】次に、上述した電解液を注入した後、二重巻締め方式により電池容器と蓋を封口した。その時の構造パラメーター a/b （後述する説明を参照）を 0.9 とし、厚さ 8mm 、幅 34mm 、高さが 48mm の角形電池を作製した。

【0040】ここで、二重巻締めの原理について説明す

る。図4に示すように、二重巻締めとはその外周を所定の形態に屈曲された電池蓋9のカールを電池容器5の端に形成されたフランジの外方から抱き合わせるように巻き込んで、さらに同部を外方から圧着して電池容器と電池蓋を接合し、密封性を保たせる方法である（日本缶詰協会、日本製缶協会発行の「缶詰用金属缶と二重巻締（改訂版）」、P51参照）。

【0041】なお、構造パラメーター a/b のうち、 a は電池蓋9のカールの先端と、電池容器5の端に形成されたフランジの先端との距離である。また、 b は電池蓋9のカールの屈曲部の内側と、電池容器5の端に形成されたフランジの屈曲部の内側との距離である。

【0042】比較例1

本比較例では、電池容器と蓋との封口をレーザーシーム溶接方式で封口したこと以外は実施例1と同様な方法で角形電池を作製した。

【0043】比較例2

電池容器と蓋との封口をクリンプ方式で封口したこと以外は実施例1と同様な方法で角形電池を作製した。

【0044】比較例3

図5は、本比較例の非水電解液二次電池の外形を示したものである。本比較例では、実施例1と同様にして作製した渦巻式電極を、図6に示すように、厚さが 0.4mm のスチール製の電池容器5にスプリング板8とともに収納し、電極素子体の上下両面に絶縁板を配置した。

【0045】次に、図7に示すように、正極リード6を正極集電体から導出して、厚さが 0.4mm のスチール製の電池蓋9の中央に絶縁層を介して配置してなる正極端子11に、負極リード7を負極集電体から導出して電池容器5に溶接し、これ以外は実施例1と同様にして角形電池を作製した。

【0046】比較例4

電池容器がステンレス製である以外は比較例3と同様な方法で角形電池を作製した。

【0047】このようにして作製した角形の非水電解液二次電池を、充電電圧 4.20V 、充電電流 800mA 、充電時間 2.5hr の条件で充電を行ない、放電電流 160mA 、終止電圧 2.75V の条件で放電を行ない、電池の初期容量および平均電圧を測定し、重量エネルギー密度を求め表1に示した。

【0048】次に、 4.20V 充電状態の電池を -30°C から 80°C で温度を繰り返すヒートサイクル試験を行い、漏液の発生数を調べ、その結果も表1に示す。

【0049】

【表1】

	電池容器 材質	封口方式	重量エネルギー 密度 (Wh/kg)	所要時間 (秒)	漏液発生 数
実施例1	アルミニウム	二重巻締め	105	1	0/50
比較例1	アルミニウム	レーザーシーム溶接	107	5	1/50
比較例2	アルミニウム	クリンプ	97	1	6/50
比較例3	スチール	二重巻締め	81	1	0/50
比較例4	ステンレス	二重巻締め	82	1	0/50

【0050】表1より、比較例1のレーザーシーム溶接方式では重量エネルギー密度は高いものの生産性は低く、また、溶接時に気泡が生じやすく漏液の発生がみられた。次に、比較例2のクリンプ方式では封口部の密封性が十分に確保できず、漏液が多くみられた。それに対して、実施例1、および比較例3、4の二重巻締め方式では漏液は全くみられず、生産性も高いことがわかる。しかし、電池容器の材質として比重の高いスチール（比較例3）やステンレス（比較例4）では電池の重量エネルギー密度が低くなり、商品価値としては魅力のないものになってしまう。従って、実施例1のように、電池容器の材質をアルミニウム製とし、二重巻締め方式により電池開口部を封口することにより、重量エネルギー密度が高く、かつ信頼性、生産性の高い角形非水電解液二次電池を得ることができる。

【0051】また、本発明で使用した電池容器の材質はIN30を用いたが、これ以外のアルミ合金を用いても良い。さらに、一般的なアルミのクラッド材を使用しても同様の効果が得られることは明らかである。

【0052】次に、二重巻締めの構造パラメーター a/b による影響を検討した。

【0053】実施例2

本実施例は、二重巻締め封口部の構造パラメーターが $a/b = 0.5$ であること以外は実施例1と同様な方法で角形電池を作製した。

【0054】実施例3

本実施例は、二重巻締め封口部の構造パラメーターが $a/b = 0.7$ であること以外は実施例1と同様な方法で角形電池を作製した。

【0055】実施例4

本実施例は、二重巻締め封口部の構造パラメーターが $a/b = 1.0$ であること以外は実施例1と同様な方法で角形電池を作製した。

【0056】比較例5

本比較例は、二重巻締め封口部の構造パラメーターが $a/b = 0.4$ であること以外は実施例1と同様な方法で角形電池を作製した。

【0057】上述した実施例2～4、および比較例5について、実施例1、および比較例1～4と同様に充電状態でヒートサイクル試験を行い、漏液の発生数を調べ

た。その結果は表2に示すとおりである。

【0058】

【表2】

	a/b	漏液発生数
実施例2	0.5	0/50
実施例3	0.7	0/50
実施例4	1.0	0/50
比較例5	0.4	4/50

【0059】表2より、二重巻締め部の構造パラメーター a/b が0.5以上であれば漏液は全くみられないが、 a/b が0.4になると漏液が発生した。これは、電池の容器と蓋との気密性が十分に確保できないためと考えられる。従って、構造パラメーター a/b は0.5～1.0の範囲にあることが好ましい。

【0060】以上のことから、本例によれば、リチウム含有化合物を用いた正極と、リチウムをドーブしかつ脱ドーブし得る材料を用いた負極と、非水電解液からなる角形または長円形非水電解液二次電池において、電池容器がアルミニウム製であり、開口部を二重巻締め方式で封口することにより、重量エネルギー密度が大きくかつ信頼性、生産性の高い二次電池を得ることができるようになり、工業的および商業的価値は大きい。

【0061】また、図4に示したよう b に対する a の割合（構造パラメーター a/b ）を特定の範囲に設定することにより、つまり、 $0.5 \leq a/b \leq 1.0$ とすることにより密閉性の高い封口部を実現することができる。具体的には、 a/b が0.5未満になると、電池容器と蓋との圧縮が十分でなく、密閉性が保持できない。

【0062】上記で示した二重巻締め方式で電池開口部を封口することにより、クリンプ方式の問題点であるシール性を改良することができ、さらに、レーザーシーム溶接方式の問題点である生産性を向上させることができた。

【0063】従って、電池容器に比重の小さいアルミニウム製のものを使用することができるようになり、重量エネルギー密度の高い角形または長円形非水電解液二次電池を得ることができる。

【0064】なお、より安全性の高い密閉型非水電解液

二次電池を得るためには、過充電時の異常時に電池内圧上昇に応じて電流を遮断させる手段を備えたものが望ましい。また、本発明は上述の実施例に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電池容器をアルミニウム製とし、開口部を二重巻締め方式で封口することにより、重量エネルギー密度が大きくかつ信頼性、生産性の高い二次電池を得ることができる。

【0066】また、本発明によれば、構造パラメーター a/b を特定の範囲に設定することにより、つまり、 $0.5 \leq a/b \leq 1.0$ とすることにより密閉性の高い封口部を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の実施例1を示す

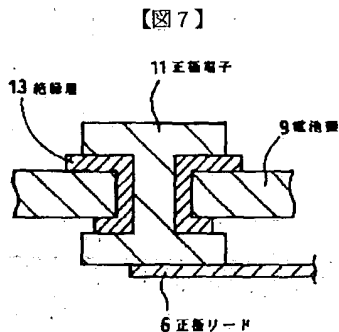
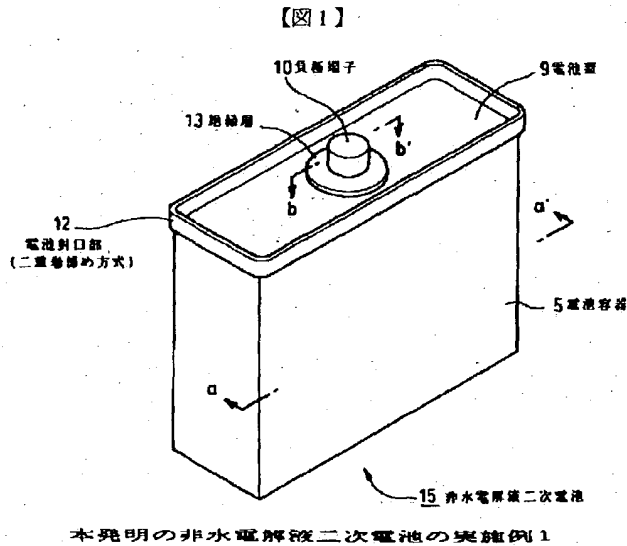


図5例のb-b' 断面

斜視図である。

【図2】図1例のa-a' 断面図である。

【図3】図1例のb-b' 断面図である。

【図4】電池封口部 (二重巻締め方式) の構造を示す断面図である。

【図5】本発明の非水電解液二次電池の比較例3を示す斜視図である。

【図6】図5例のa-a' 断面図である。

【図7】図5例のb-b' 断面図である。

【符号の説明】

5 電池容器

9 電池蓋

10 負極端子

12 電池封口部 (二重巻締め方式)

13 絶縁層

15 非水電解液二次電池

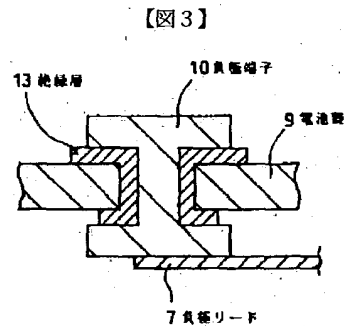
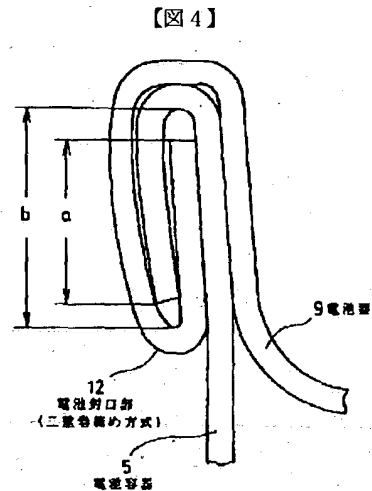


図1例のb-b' 断面



電池封口部(二重巻締め方式)の構造

【図2】

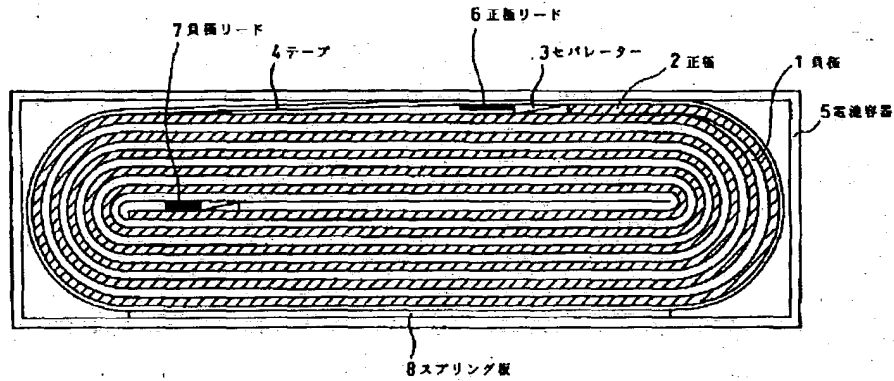
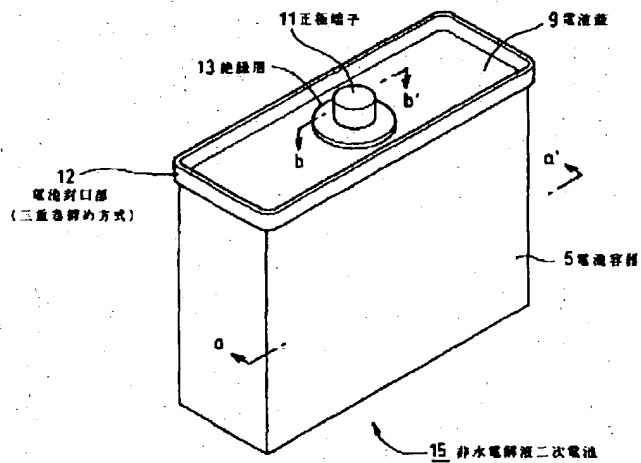


図1例のa-a'断面

【図5】



本発明の非水電解液二次電池の比較例3

【図6】

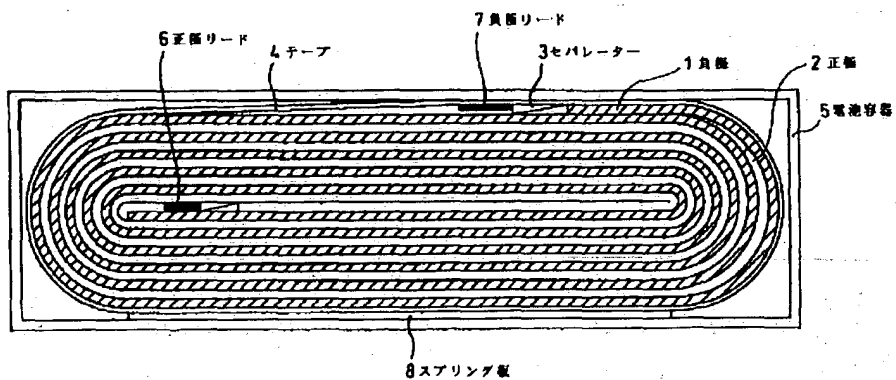


図5例のa-a'断面